



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000019152 A**(43) Date of publication of application: **21.01.00**

(51) Int. Cl.

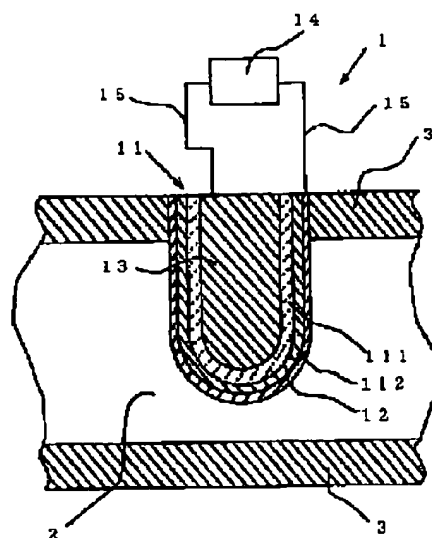
G01N 27/416**G01N 27/406**(21) Application number: **10186366**(22) Date of filing: **01.07.98**(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**(72) Inventor:
KATAHIRA KOJI
KOIDE KUNIHIRO
IWAHARA HIRONARI**(54) HYDROGEN GAS SENSOR****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen gas sensor having high sensitivity and high accuracy.

SOLUTION: This hydrogen gas sensor 1 is composed of a solid electrolyte 11 having proton conductivity, a hydrogen electrode 12 formed on one side of the solid electrolyte 11 and with which a measuring gas having a hydrogen partial pressure to be measured comes into contact an oxygen electrode 13 comprising a metal and a metal oxide formed on the other side of the electrode 11, namely, on the side facing the hydrogen electrode 12 from the back side, and a electromotive force measurement means 14 for measuring an electromotive force between the hydrogen electrode 12 and the oxygen electrode 13. In this hydrogen gas sensor 1, the metal oxide forming the oxygen electrode 13 works as an oxidizing agent, therefore, a proton and an electron are produced from hydrogen near the hydrogen electrode 12 and a metal oxide reaction occurs by the proton and the

electron on the oxygen electrode 13. Therefore, detection sensitivity of hydrogen gas is high and detection accuracy is also high.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-19152

(P2000-19152A)

(43) 公開日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 1 N 27/416		G 0 1 N 27/46	3 7 1 G 2 G 0 0 4
27/406		27/58	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-186366

(22) 出願日 平成10年7月1日(1998.7.1)

(71) 出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄鋼ビルディング

(72) 発明者 片平 幸司

岐阜県多治見市大畑町3-1 東京窯業株式会社内

(72) 発明者 小出 邦博

岐阜県多治見市大畑町3-1 東京窯業株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

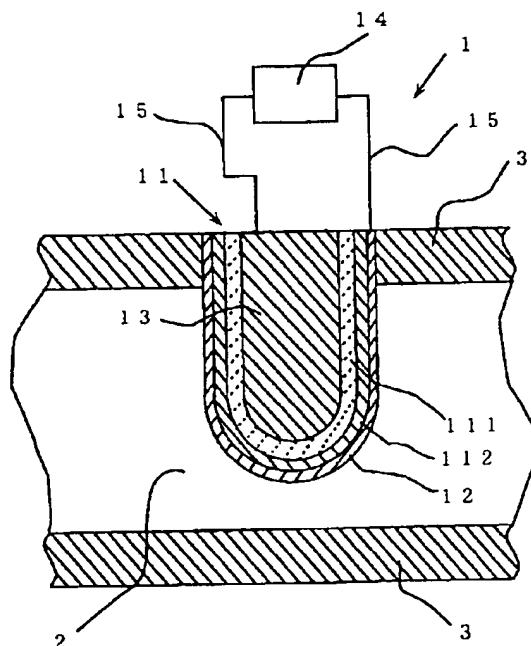
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 高感度、高精度の水素ガスセンサを提供する。

【解決手段】 本発明に係る水素ガスセンサ1は、プロトン導電性をもつ固体電解質11と、該固体電解質の一方の面に形成され測定すべき水素ガス分圧をもつ被測定ガスが接触する水素電極12と、該水素電極と背向する該電解質の他方の面に形成された金属と金属酸化物とからなる酸素電極13と、該水素電極と該酸素電極の間の起電力を測定する起電力測定手段14と、からなる。本発明の水素ガスセンサは、酸素電極を構成する金属酸化物が酸化剤の働きをするので、水素電極近傍で水素からプロトンと電子を生成し、そのプロトンと電子が酸素電極で金属酸化物反応する。したがって、水素ガスの検出感度が高く検出精度も高い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】プロトン導電性をもつ固体電解質と、該固体電解質の一方の面に形成され測定すべき水素ガス分圧をもつ被測定ガスが接触する水素電極と、該水素電極と背向する該電解質の他方の面に形成された金属と金属酸化物とからなる酸素電極と、該水素電極と該酸素電極の間の起電力を測定する起電力測定手段と、からなることを特徴とする水素ガスセンサ。

【請求項2】前記固体電解質は酸化物イオン導電性電解質であるホタル石型酸化物の表面にプロトン-酸化物イオン混合導電性電解質である ABO_3 型のペロブスカイト酸化物が膜状に積層しており、該A元素がアルカリ土類金属 (Sr, Ca, Ba) からなる群から選択された1種以上の元素であり、該B元素は該ホタル石型酸化物の金属元素またはその一部をアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba)、および、希土類元素 (Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) からなる群から選択された一種以上の元素で置換されて生じる該ホタル石型酸化物の金属元素である請求項1記載の水素ガスセンサ。

【請求項3】前記金属はCuで、前記金属酸化物はCu₂Oである請求項1記載の水素ガスセンサ。

【請求項4】前記金属はCrで前記金属酸化物はCr₂O₃である請求項1記載の水素ガスセンサ。

【請求項5】前記ホタル石型酸化物は安定化ジルコニアまたは安定化セリアであり、前記 ABO_3 型のペロブスカイト酸化物は $SrZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、あるいは $CaZrO_3$ である請求項2記載の水素ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプロトン導電性をもつ固体電解質を用いた水素ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ホタル石型酸化物である安定化ジルコニアにペロブスカイト酸化物である $SrZrO_3$ 層を接合した固体電解質の両面にAu電極を付けた水素濃淡電池が報告されている。この水素濃淡電池の $SrZrO_3$ 側の水素ガス分圧を変化させると、水素ガス分圧の対数に比例する起電力が発生する。しかし、この従来の水素濃淡電池は水素ガス分圧に対する感度が低く、また、同一水素ガス分圧に対する起電力の変動が大きく、水素ガスセンサに応用しようとした場合性能的に不十分であった。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は従来の問題を解決するもので、高感度、高精度の水素ガスセンサを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本

明に係る水素ガスセンサは、プロトン導電性をもつ固体電解質と、該固体電解質の一方の面に形成され測定すべき水素ガス分圧をもつ被測定ガスが接触する水素電極と、該水素電極と背向する該電解質の他方の面に形成された金属と金属酸化物とからなる酸素電極と、該水素電極と該酸素電極の間の起電力を測定する起電力測定手段と、からなることを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】固体電解質としては、例えば、酸化物イオン導電性電解質であるホタル石型酸化物の表面にプロトン-酸化物イオン混合導電性電解質である ABO_3 型のペロブスカイト酸化物が膜状に積層したものが使用できる。固体電解質の形状はセンサの形状に合わせて例えば膜状、板状あるいは円筒状でもよい。膜状の場合は、例えば円柱状の酸素電極をベースにして、その側面に固体電解質を膜状に形成することになる。

【0006】 ABO_3 型のA元素は、アルカリ土類金属 (Sr, Ca, Ba) からなる群から選択された1種以上の元素である。B元素は前記ホタル石型酸化物の金属元素またはその一部をアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba)、および、希土類元素 (Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) からなる群から選択された一種以上の元素で1～30モル%置換固溶されて生じるホタル石型酸化物の金属元素である。

【0007】このような ABO_3 型のペロブスカイト酸化物としては、 $SrZrO_3$ 、 $BaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、あるいは $CaZrO_3$ がある。ホタル石型酸化物表面へのペロブスカイト酸化物膜の形成は、プラズマ溶射、スパッタ等でもできるが、次の方法が簡便でコスト的にも優れている。すなわち、ホタル石型酸化物の表面にたとえば、アルカリ土類金属の無機酸塩、有機酸塩、および有機金属化合物の1種以上を塗布し、大気中等の酸化性雰囲気中で800℃以上の温度で加熱焼成することにより、ペロブスカイト酸化物膜を形成することができる。このペロブスカイト酸化物の膜厚は10μm以上が望ましい。膜厚が10μm未満では水素がホタル石型酸化物層に侵入し、これを還元するためである。

【0008】ホタル石型酸化物としては、ジルコニア (ZrO_2) あるいはセリア (CeO_2) の一部をアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) および希土類元素 (Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Ba) からなる群から選択した1種以上の元素の酸化物で1～30モル%置換固溶させた安定化ジルコニアまたは安定化セリアが望ましい。上記ホタル石型酸化物は酸化物イオン導電性に優れており、かつ熱膨張による亀裂発生の問題もない。

【0009】このようなホタル石型酸化物には、たとえば (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}、(CeO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}、(CeO_2)_{0.9}($SmO_{1.5}$)_{0.1}、

(CeO_2)_{0.9}(CaO)_{0.1}、(CeO_2)_{0.8}(SrO)_{0.2}等がある。ホタル石型酸化物の表面に形成されたペロブスカイト酸化物膜の表面にNi、Pt、Au等の膜を形成し、水素電極とする。この電極膜は通常のPVD法、CVD法で形成できるが、Ni、Pt、Au等のペーストをペロブスカイト酸化物膜の表面に塗布し、還元性雰囲気中で800℃以上で焼き付ける方法（ペースト塗布法）で形成する方が多孔質膜になって水素ガスの侵入が容易になるので、望ましい。なお、AuやPtのように酸化しにくい金属の場合は空气中で焼き付けてもよい。

【0010】前記水素電極と背向して配設される酸素電極は、発明者らの実験によれば、Pt、Au、Fe、Ni、Cu、Zn、Cr等の電気伝導性に優れた金属と、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 Cu_2O 、 ZnO 、 Cr_2O_3 等の金属酸化物との混合物のとき、水素ガス検出感度が高くなることが示された。さらに、前記金属がCuで前記金属酸化物が Cu_2O のとき、あるいは、前記金属がCrで前記金属酸化物が Cr_2O_3 のとき、より一層検出感度が高くなることが示された。前記金属と金属酸化物との混合物である酸素電極は、例えば次のようにして形成される。すなわち、金属と金属酸化物の粉末を適当な割合で混合し、有機溶剤でペースト状にした後水素電極と背向する前記固体電解質の面に塗布し、有機溶剤が蒸散した後800℃以上で焼成することによって形成される。酸素電極を基体としてその上に固体電解質を形成する場合は、例えば、金属と金属酸化物の粉末を適当な割合で混合し、酸素電極を作ることができる。例えば、Cuと Cu_2O の混合物である。

【0011】起電力測定手段は前記水素電極と酸素電極とリード線で接続され、両電極間の起電力を測定するもので、通常の電圧計、電流計、ガルバノメータ等が使われる。

【0012】

【作用】プロトン導電性をもつ固体電解質の一方の面に形成された水素電極に水素ガスが接触すると、前記固体電解質の水素電極近傍で水素がプロトンになり、電子を発生する。プロトンは固体電解質の中を移動し、水素電極と背向する酸素電極に達する。一方、電子は水素電極と酸素電極をつなぐリード線の中を通り起電力測定手段を経て酸素電極に達する。そうすると、酸素電極中の金属酸化物が酸化剤として働き、金属酸化物とプロトンおよび電子が反応する。この一連の反応で水素電極側から酸素電極側に電子が移動し、その移動量が水素ガス分圧に比例する。したがって、両電極を結ぶリード線間に接続された起電力測定手段で起電力を測定することで、水素ガス分圧、すなわち水素ガス濃度を検出することができる。

【0013】

【実施例】本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体

的に説明する。本実施例の水素ガスセンサを被測定ガス流路の隔壁に取り付けた断面図を図1に示す。本水素ガスセンサ1は円柱状の酸素電極13と、その円柱状酸素電極13の表面に形成されたプロトン導電性をもつ膜状の固体電解質11と、その膜状の固体電解質11の表面に形成された水素電極12と、一端が水素電極12に、他端が酸素電極13にリード線15で接続された起電力測定手段14と、からなる。

【0014】水素ガスセンサ1は被測定ガス流路2に挿入され、上端が隔壁3に固着され、水素電極12が被測定ガスに曝されている。円柱状の酸素電極13はCuと Cu_2O の混合物である。円柱状酸素電極13の表面に形成された膜状の固体電解質11は膜状のホタル石型酸化物111と、膜状のペロブスカイト酸化物112とからなる。膜状のホタル石型酸化物111の外面に膜状のペロブスカイト酸化物膜112が形成されている。

【0015】膜状のホタル石型酸化物111は、安定化ジルコニア、(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}である。市販の安定化ジルコニア粉末を水で練ってペースト状にし、これを円柱状酸素電極13の表面に塗布し、室温で乾燥後、空气中、1500℃、5時間の条件で焼成して作られた。膜状のホタル石型酸化物111の表面にアルカリ土類金属の中のSrの硝酸塩の飽和水溶液（ペースト）を塗布し、室温で乾燥後、空气中、1200℃、10時間の条件で焼成して、厚さ10μmのペロブスカイト酸化物112であるSrZrO₃が形成された。

【0016】前記膜状のペロブスカイト酸化物112の上にAuペーストが塗布され、1000℃で還元雰囲気中で焼き付けて多孔質のAu水素電極12が形成された。2本のCu線からなるリード線16の一端が水素電極12と酸素電極13に半田付けされ、他端が起電力測定手段15としての電圧計に接続されている。被測定ガス流路2中の水素ガス分圧を変化させたときの、動作温度700℃での本水素ガスセンサの起電力と水素ガス分圧の関係を図2に示す。水素ガス分圧を1桁変えると起電力が約250mV変化しており、高感度であることがわかる。また、起電力と水素ガス分圧の直線性がよく、高精度であることがわかる。

【0017】

【発明の効果】本発明の水素ガスセンサは、酸素電極が金属と金属酸化物との混合物で、金属酸化物が酸化剤として働くので、水素電極近傍で水素からプロトンと電子を生成し、そのプロトンと電子が酸素電極で金属酸化物を還元する。したがって、図2に示したように、水素ガスの高感度、高精度検出が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の水素ガスセンサを被測定ガス流路の隔壁に取り付けた断面図。

【図2】実施例の水素ガスセンサの起電力と水素ガス分

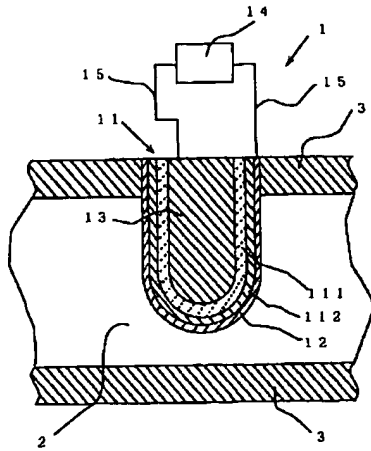
圧の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

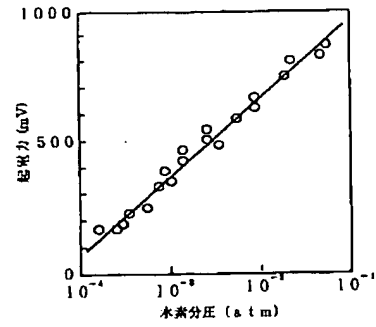
1・・・水素がガスセンサ、11・・・プロトン導電性をも*

*つ固体電解質、12・・・水素電極、13・・・酸素電極、
14・・・起電力測定手段、111・・・ホタル石型酸化
物、112・・・ペロブスカイト酸化物膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩原 弘育

愛知県名古屋市守山区四軒家1-1511 コ
ンセール藤が丘北303

Fターム(参考) 2G004 ZA01